

Trabajo Fin de Grado

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS PLASMÓNICAS CORE- SHELL BASADAS EN NANOCILINDROS DE Au RECUBIERTOS DE SÍLICE MESOPOROSA CON ESPESOR CONTROLADO

Autor

Javier Blázquez Novella

Directores

María Pilar Pina Iritia

Marta Lafuente Adiego

Grado en Química

Curso 2020/2021

ABSTRACT

This Undergraduate Dissertation has been mainly focused in the study of different strategies of template removal from mesoporous silica based materials. These mesoporous materials are used as porous shells in plasmonic nanoparticles, gold-silver nanorods, forming a core-shell particle, Au@Ag@mSiO₂.

The conventional method for surfactant removal in the synthesis of mesoporous materials is calcination. However, this approach can not be applied to mesoporous shells in nanostructures containing gold-silver nanorods due to these metal cores can be altered or even sintered due to the required temperatures for template decomposition. The objective of this work is to define the most effective method in terms of pore release while maintaining the size and shape of metallic nanostructures protected by such mesoporous silica shell of controlled thickness.

Hence, the synthesis of two types of mesoporous silica: MCM-41 and MCM-48, has been carried out. The so obtained materials have been characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Then, a literature search on possible alternatives for the surfactant removal, i.e. hexadecyltrimethylammonium bromide CTAB, has been done. Accordingly, different treatments have been proposed: extraction of the surfactant with pure EtOH under reflux; with an acidic ethanolic solution EtOH/HCl (0.1 M) at three different reflux times and finally the cationic surfactant replacement using NH₄NO₃ (3.5 x 10⁻² M). The efficiency of these methods has been established from TGA results and N₂ physisorption analyses. Finally, the optimal strategy, among the tested, has been applied to the synthesis of *core-shell* plasmonic nanoparticles Au@Ag@mSiO₂. The physico-chemical characterization of Au@Ag@mSiO₂ demonstrates the suitability of the selected protocols for template removal.

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se han estudiado diferentes estrategias de eliminación del surfactante de materiales mesoporosos de sílice. Estos materiales mesoporosos son utilizados como carcasa porosa en nanopartículas plasmónicas, nanocilindros de oro-plata, formándose una partícula tipo *core-shell*, Au@Ag@mSiO₂.

El método convencional para eliminar el surfactante en la síntesis de materiales mesoporosos es la calcinación, sin embargo, la morfología de los núcleos metálicos puede verse alterada debido a las temperaturas necesarias para la descomposición del agente estructurante e incluso se puede producir la sinterización de los mismos. Para evitar estos inconvenientes, en este trabajo se estudian métodos alternativos de eliminación del surfactante que no alteren la integridad del núcleo metálico.

En primer lugar, se ha realizado la síntesis de dos tipos de sílice mesoporosa: MCM-41 y MCM-48, y éstas se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación, se ha llevado a cabo una búsqueda bibliográfica sobre posibles alternativas a la calcinación para la eliminación del surfactante, i.e. bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Tras esta búsqueda, se han propuesto diferentes tratamientos con este objetivo. El primero de ellos ha sido una extracción del surfactante con EtOH en reflujo, el segundo con HCl/EtOH (0,1 M) a tres tiempos de reflujo diferentes y por último un reemplazamiento catiónico con NH₄NO₃ (3,5 x 10⁻² M). La eficacia de estos métodos se ha determinado a partir de los resultados de TGA y fisisorción de N₂. Por último, la estrategia óptima de entre las estudiadas se ha aplicado en la síntesis de nanopartículas plasmónicas *core-shell* Au@Ag@mSiO₂. La caracterización fisicoquímica de Au@Ag@mSiO₂ demostró la viabilidad del protocolo elegido para la eliminación del surfactante.

LISTA DE ACRÓNIMOS

CTAB Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

CTAC Cloruro de hexadeciltrimetilamonio

MCM Mobil composition of matter

SEM Scanning electron microscopy

SERS Surface Enhanced Raman Spectroscopy

SPR Surface Plasmon Resonance

TEM Transmission electron microscopy

TEOS Ortosilicato de tetraetilo

TGA Thermogravimetric Analysis

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Espectroscopía Raman-SERS	1
1.2 Materiales mesoporosos	2
2. OBJETIVO	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	5
3.1 Materiales	5
3.2 Síntesis de sílice MCM-41	5
3.3 Síntesis de sílice MCM-48	6
3.3 Síntesis de partículas core-shell Au@Ag@mSiO₂	6
3.4 Tratamiento de las sílices para eliminar surfactante	7
3.4.1 Calcinación a 550 °C.....	7
3.4.2 Reflujo EtOH	7
3.4.3 Reflujo EtOH/HCl 0,1 M.....	8
3.4.4 Reflujo NH ₄ NO ₃	8
3.5 Caracterización de las muestras	8
3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	9
3.5.2 Análisis de microscopía electrónica (SEM).....	9
3.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	9
3.5.4 Adsorción de N ₂	9
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
4.1 Caracterización de la MCM-41 y MCM-48	10
4.2 Proceso de eliminación del surfactante	12
4.3 Caracterización de las partículas core-shell Au@Ag@mSiO₂	18
5. CONCLUSIONES	20
6. TRABAJO FUTURO	20
7. BIBLIOGRAFÍA	21
ANEXO I	23

1. INTRODUCCIÓN

Este Trabajo de Fin de Grado forma parte del proyecto europeo “Advanced Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) based technologies for gas and liquids sensing in the area of chemical protection” (ref. H2020 n°GA 883390), que se realiza en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), instituto mixto Universidad de Zaragoza-CSIC. El objetivo de este proyecto es el desarrollo de sensores basados en la tecnología Raman-SERS para la detección de bajas concentraciones de compuestos organofosforados y tóxicos industriales en fase gas.

1.1 Espectroscopía Raman-SERS

La espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz dispersada inelásticamente por una molécula al incidir sobre ella un haz de luz monocromático. Solo una pequeña porción de la luz incidente es dispersada de manera inelástica experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1a. Se trata de una técnica espectroscópica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto (orgánico y/o inorgánico). Como inconveniente, cabe destacar que solo una pequeña fracción de los fotones incidentes son dispersados inelásticamente (1 fotón de cada 10^7 incidentes), haciéndose necesario el uso de fuentes de excitación láser que proporcionen una luz intensa, monocromática y coherente [1],

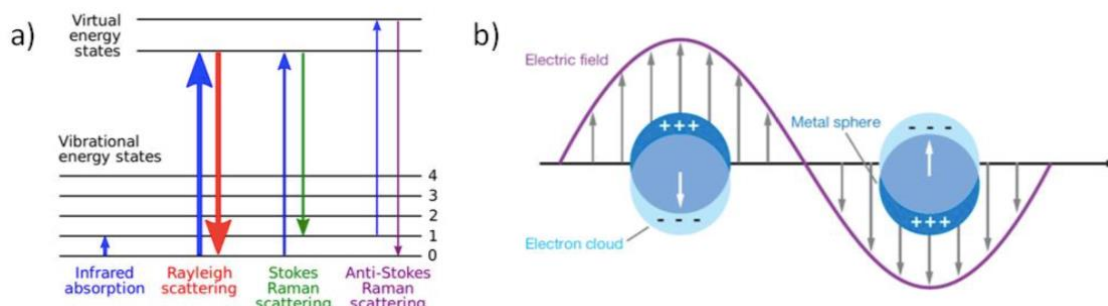


Figura 1 a) Diagrama de niveles de energía representando la dispersión Raman anti-Stokes, Rayleigh y Raman Stokes. b) Representación esquemática de los plasmones de superficie localizados en la superficie de una nanopartícula. Adaptado de [2].

Las nanoestructuras metálicas pueden amplificar la señal Raman hasta varios órdenes de magnitud, permitiendo el desarrollo de la Espectroscopía Raman Amplificada en Superficies SERS, de sus siglas en inglés *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Esta tecnología soluciona el problema de la baja sensibilidad de la espectroscopía Raman proporcionando la detección incluso a nivel de moléculas aisladas [3]. La amplificación del campo electromagnético se produce por el efecto de resonancia del plasmón de superficies SPR, de sus siglas en inglés *Surface Plasmon Resonance*, que ocurre en nanoestructuras metálicas con tamaño, forma y composiciones determinadas. En el caso de nanopartículas, la incidencia sobre la superficie metálica de una radiación electromagnética con una longitud de onda determinada provoca la oscilación de forma colectiva de los electrones deslocalizados de la banda de conducción (Figura 1b). Este fenómeno provoca una amplificación localizada del campo

electromagnético en la vecindad de la superficie metálica [1,4] permitiendo el análisis de las moléculas adsorbidas sobre la misma o próximas a ella.

Los ensamblajes de nanopartículas coloidales de plata y oro sintetizadas por métodos *bottom-up* constituyen uno los sustratos más utilizados en espectroscopía SERS [5]. En esta ruta *bottom-up*, primero se sintetizan nanopartículas por vía húmeda y éstas, posteriormente, se transfieren a un soporte. El efecto SERS depende de varios parámetros tales como: la composición, el tamaño, la morfología y el entorno dieléctrico de la superficie metálica nanoestructurada. Los metales con mejores propiedades ópticas son el oro y la plata [6] con un tamaño entre 10 y 200 nm de diámetro. Por su parte, la morfología de tipo nanocilindro (nanorod) es una de las más estudiadas ya que se puede controlar la posición de la resonancia de los plasmones en dirección longitudinal (o axial) y en dirección radial (o transversal) modificando la relación de aspecto (longitud/diámetro) de las nanoestructuras mediante los parámetros de síntesis. Una relación de aspecto mayor (nanorods alargados) implica una oscilación en dirección axial más pronunciada que en dirección radial, y desplazada hacia longitudes de onda superiores [7].

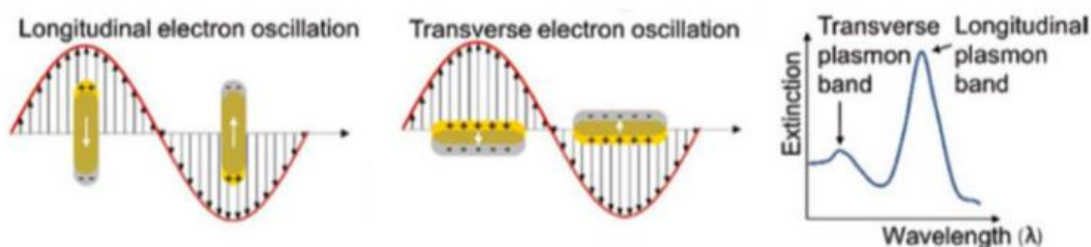


Figura 2: Representación de la resonancia del plasmón de superficie (SPR) de nanocilindro. Adaptado de [8].

La baja densidad de los gases en comparación con los líquidos y el escaso número de moléculas por unidad de volumen cuando se opera a bajas concentraciones de analito hace que la detección directa de gases empleando SERS sea compleja. Además, debido a la naturaleza del fenómeno SERS, la técnica se cataloga como de corto alcance; es por ello que la molécula que se pretenda analizar debe estar a una corta distancia (a unos pocos nanómetros) de la superficie metálica para que su espectro Raman se amplifique mediante SERS [9].

De este inconveniente viene la necesidad de incorporar materiales con propiedades de adsorción en las proximidades de la superficie plasmónica. Es por ello por lo que en este trabajo se han estudiado dos tipos de sílice mesoporosa con elevada superficie específica, lo que les confiere una alta capacidad de adsorción.

1.2 Materiales mesoporosos

Un material mesoporoso es un material con poros de diámetro entre 2 y 50 nm [10]. La primera síntesis de un material mesoporoso ordenado se llevó a cabo en 1989 mediante un tratamiento hidrotérmal, en el que iones de sodio del espacio interlamilar de la kanemita (silicato, $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se intercambiaban con iones alquiltrimetilamonio. En este proceso las láminas de óxido de silicio (SiO_2) se condensaban unas con otras para formar estructuras de sílice tridimensionales. A medida que se incrementaba la magnitud de la cadena alquímica en los

iones alquiltrimetilamonio se logran obtener materiales con áreas superficiales sobre 900 m²/g y mesoporos entre 2-4 nm [11].

En 1992, los investigadores de *Mobil Research and Development Corporation* hicieron grandes avances en la preparación de este tipo de materiales. Ellos describieron y patentaron la síntesis de los considerados primeros materiales mesoporosos ordenados, denominados M41S, destacando el uso de moléculas de surfactante con cadenas hidrocarbonadas largas como agentes directores de la estructura. Esta nueva familia se caracteriza por poseer un sistema periódico de poros en el rango de los mesoporos y por una distribución de poro estrecha [12,13]. Desde entonces el número de estructuras mesoporosas ha crecido de forma exponencial en los últimos años [14].

Los materiales mesoporosos se emplean en diversas aplicaciones gracias a sus notables propiedades fisicoquímicas, como su gran superficie específica (superior a 1000 m²/g), su elevado volumen de poro, su alta resistencia a la corrosión y su buena estabilidad térmica y mecánica. Estos materiales se utilizan como catalizadores o soportes de catalizadores, también para la filtración de agua y aire, como huésped de almacenamiento de gas y almacenamiento y conversión de energía electroquímica, así como para la liberación controlada de fármacos, adsorción de contaminantes, etc [15, 16].

La familia M41S engloba diferentes tipos de sílice como la MCM-41 y MCM-48, que son las que se han estudiado con detenimiento en este trabajo [13], ver Figura 3.

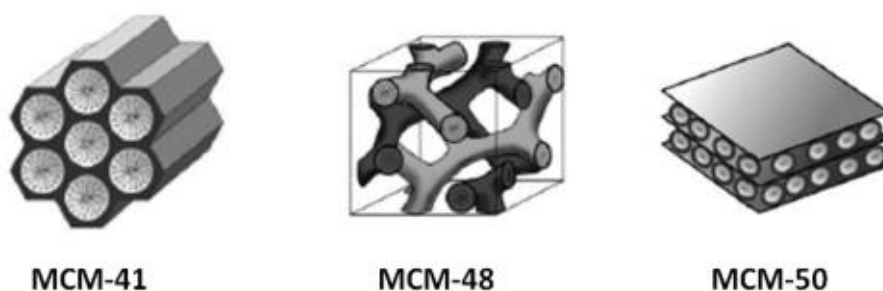


Figura 3. Representación esquemática de las estructuras de cristal líquido: a) hexagonal b) cúbica c) laminar. Adaptada de [7].

El material MCM-41, formado por un empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal que satisfacen la simetría impuesta por el grupo plano $p6mm$, pertenece a la familia de los silicatos y aluminosilicatos. Su estructura jerárquica presenta como base una disposición ordenada de mesoporos cilíndricos cuyo diámetro oscila entre 2 y 6,5 nm y sin interconexión entre ellos. Tras la MCM-41 que presenta simetría hexagonal plana se describieron otras estructuras relacionadas como cúbica la MCM-48 con una configuración cúbica o la MCM-50 con una estructura laminar [17], Figura 3.

La MCM-48 puede sintetizarse a través de diferentes vías. Se caracteriza por tener una alta superficie específica, un alto volumen de poro específico y una distribución estrecha de tamaño de poro. Además, presenta una gran estabilidad térmica de hasta 750 °C.

Estas sílices mesoporosas se caracterizan por presentar una isoterma de adsorción (fisisorción de gases) tipo IV. Las isotermas de tipo IVa y IVb (Figura 4), cuya región inicial está estrechamente relacionada con las isotermas de tipo II (característica de sólidos no porosos o macroporosos), se estabilizan a altas presiones relativas con una meseta de saturación

característica, aunque ésta puede ser corta y reducirse a un punto de inflexión. Las isothermas de tipo IVa, mucho más comunes que las de tipo IVb, presentan ciclos de histéresis: la rama inferior (adsorción) se obtiene por la adición progresiva de gas y la superior (desorción) por la retirada progresiva. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el procesos de llenado y vaciado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Las isothermas de tipo IVa son comunes, pero la forma exacta del ciclo de histéresis varía de un sistema a otro. Las isothermas de tipo IVb (b) son completamente reversibles y se dan en unas pocas estructuras mesoporosas ordenadas, en particular la MCM-41 [18].

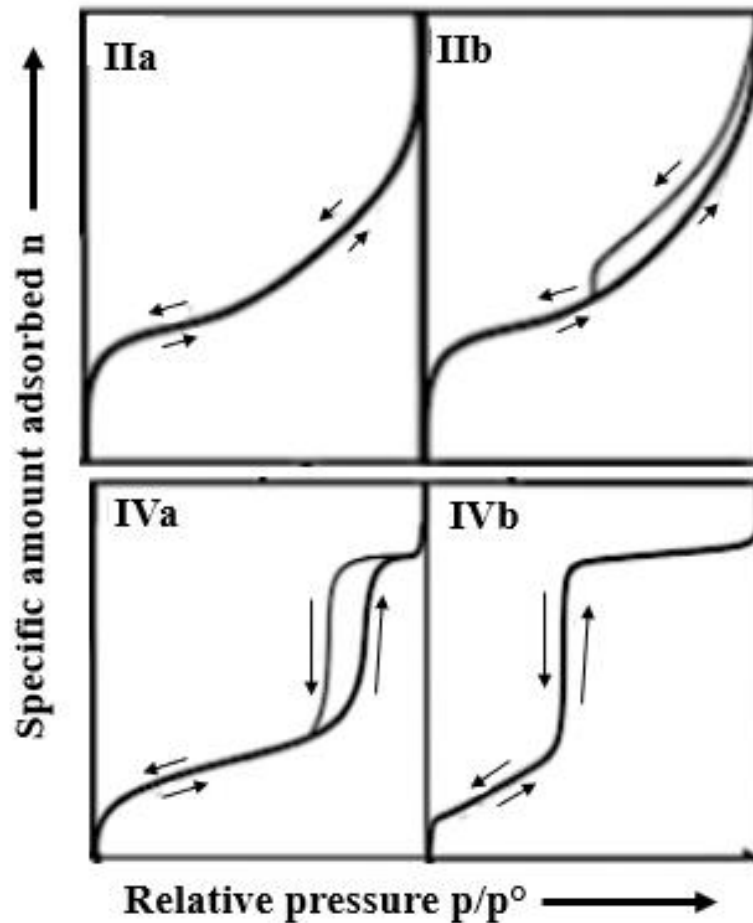


Figura 4: Clasificación de las isothermas de adsorción. Adaptado de [18].

2. OBJETIVO

El objetivo final de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio de la eliminación del agente estructurante o template de la sílice mesoporosa que actúan de carcasa en las nanoestructuras plasmónicas *core-shell* Au@Ag@mSiO₂ para su aplicación posterior en detección mediante Raman-SERS.

Para ello se ha establecido un plan de trabajo que incluye las siguientes etapas:

1. Búsqueda bibliográfica sobre síntesis de MCM-41 y MCM-48 así como de diferentes vías para la eliminación del surfactante de las sílices.
2. Síntesis de partículas de sílice mesoporosa tipo MCM-41 y MCM-48.
3. Realización de tratamientos térmicos, por extracción usando solventes e intercambios catiónicos para eliminar el surfactante.
4. Caracterización de los materiales mediante análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica (SEM) y fisisorción de N₂.
5. Síntesis de las partículas *core-shell* Au@Ag@mSiO₂
6. Eliminación del template en las estructuras *core-shell* Au@Ag@mSiO₂ mesoporosa.

La reproducibilidad de resultados experimentales y homogeneidad del material sintetizado serán los criterios principales para valorar la idoneidad del protocolo de síntesis.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los siguientes reactivos de síntesis: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, $\geq 99\%$), cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC), hidróxido de sodio (NaOH), tetraetilortosilicato (TEOS, 99%), copolímero Pluronic® F127 (F127), hidróxido de amonio (NH₄OH, 28-30% NH₃), ácido clorhídrico (HCl, 37%), nitrato de amonio (NH₄NO₃, 99%), ácido cloroaúrico (HAuCl₄, 99,9%), nitrato de plata (AgNO₃), hidroquinona y borohidruro de sodio (NaBH₄, 99%), se compraron en Sigma-Aldrich. Como disolventes se usaron etanol absoluto (EtOH) y agua desionizada.

3.2 Síntesis de sílice MCM-41

La síntesis de la MCM-41 se basa en el trabajo previo de Kresge et al [11]. Esta síntesis utiliza como agente estructurante CTAB. Las moléculas de este tensoactivo primero forman micelas (etapa A) en forma de varilla que posteriormente se alinean en matrices hexagonales. Tras agregar el precursor de sílice estas cubren las varillas (etapa B). El último paso de la síntesis es la eliminación del surfactante (etapa C) que conduce a una condensación de los grupos silanol de modo que los átomos de silicio están puenteados por átomos de oxígeno, además la plantilla orgánica se oxida y se elimina [19]. El esquema se resume en la Figura 5.

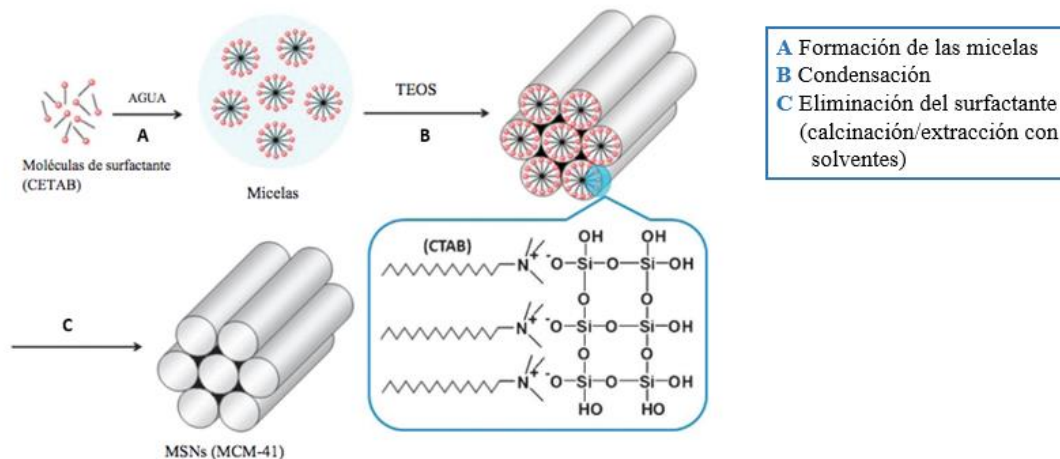


Figura 5. Síntesis MCM-41. Adaptada de [20].

Brevemente, se disuelven 0,5 g CTAB en 500 mL de agua desionizada y se añaden 3,5 mL de NaOH 2M. A continuación, se agita a 500 rpm durante 30 minutos y, finalmente, se añaden 2,5 mL de TEOS. La suspensión se deja 3 h a 80 °C y una agitación magnética de 650 rpm. Tras este tiempo se retira de la placa calefactora y se filtra con un embudo de Büchner y 2 papeles de filtro. El sólido se lava con pequeñas fracciones de H₂O destilada y, a continuación, se dejó secar a en estufa a 70°C. El ratio molar TEOS:CTAB en la síntesis de MCM-41 es 8,2:1.

3.3 Síntesis de sílice MCM-48

Las nanopartículas esféricas de MCM-48 fueron sintetizadas modificando un protocolo previo [21]. Para ello, se pesan 0,5 g de CTAB y 2 g de Pluronic F127 y se disuelven en 95 mL de agua desionizada. A continuación, se añaden 43 mL de EtOH y 11,5 mL de NH₄OH y, por último, 1,93 mL de TEOS. La mezcla de reacción se mantiene durante 4 horas con agitación 650 rpm y a temperatura ambiente. A continuación, se deja reposar en oscuridad y sin agitación durante 24 horas para que la sílice termine de condensar. Tras este tiempo, se centrifuga por triplicado en ciclos de 10 minutos a 12.000 rpm, desechando el sobrenadante después de cada ciclo y resuspendiendo las partículas en etanol absoluto con ultrasonidos. Por último, se deja secar a 70°C en la estufa durante toda la noche. El ratio molar TEOS:CTAB:F127 en la síntesis de MCM48 es 6,3:1:14,3.

3.3 Síntesis de partículas core-shell Au@Ag@mSiO₂

Los AuRods fueron sintetizados siguiendo un protocolo previo [22]. Este protocolo usa la hidroquinona como agente reductor. Brevemente, el HAuCl₄ (0,4 mM), AgNO₃ (0,26 mM) y la hidroquinona (5,26 mM) fueron secuencialmente añadidos a 72,6 mL de una disolución de CTAB (0,1 M) bajo agitación suave. A continuación, NaBH₄ (1,7 μM) fue añadido y la suspensión se mantuvo en un baño termoestático a 27 °C sin agitación y en oscuridad. La disolución resultante de nanorods de Au fue lavada en lotes de 10 mL (8000 rpm, 20 min) tres veces con 10 mL de CTAB (80 mM).

Para el recubrimiento de Ag, el surfactante CTAB, que estabilizaba los nanorods de Au previamente preparados, fue sustituido por CTAC. Los nanorods de Au preparados (10 mL) se centrifugaron a 8000 rpm durante 20 min y se resuspendieron en una disolución de CTAC 80

mM (10 mL). Este procedimiento se repitió dos veces. A continuación, la disolución se diluyó hasta un volumen de 40 mL con CTAC 80 mM y luego se añadieron, en este orden, 3,5 mL de solución de ácido ascórbico L-(+) (0,1 M) y 3,5 mL de AgNO₃ (0,01 M) bajo agitación suave. La disolución resultante se llevó a una estufa a 60 °C durante 2 h. La disolución se enfrió a temperatura ambiente y se lavó dos veces con agua (7000 rpm durante 20 min) y finalmente se volvió a resuspender en 10 mL de agua (concentración final de CTAC de aproximadamente 0,6 mM).

La carcasa de sílice mesoporosa se creció siguiendo el siguiente protocolo. En un matraz de tres bocas se añadieron 10,2 mL de una disolución 0,1 M de CTAB, 75 mL de etanol absoluto y 160 mL de agua destilada, se mantuvo esta disolución en agitación durante 30 min a 32 °C. Tras este tiempo se añaden 100 µL de NH₃ (25%) para conseguir un pH ligeramente básico (9-10). Inmediatamente después pero poco a poco se añaden los 10 mL de Au@Ag rods y se deja en agitación fuerte durante 5 min. A continuación, se añaden 150 µL de TEOS y se sube la temperatura a 60 °C. Se mantiene a esta temperatura durante 24 h. Finalmente, se centrifuga a 8000 rpm durante 20 min (dos veces) y se resuspende en 3,2 mL de etanol. El ratio molar TEOS: CTAB es 1 : 1,5.

3.4 Tratamiento de las sílices para eliminar surfactante

3.4.1 Calcinación a 550 °C

Se pesan 150 mg de cada de sílice y se introducen cada una en un crisol que posteriormente se lleva a la mufla. Se programa una rampa de calentamiento de 1 °C/min durante 8 h hasta alcanzar 550 °C y se mantiene a esta temperatura durante 6 h. Por último, se recoge el sólido y se pesa para su posterior estudio de rendimiento y caracterización.

3.4.2 Reflujo EtOH

Para este tratamiento se procede a tomar 100 mg de sílice y se resuspenden en 500 mL de etanol absoluto. Se monta un sistema de reflujo y se mantiene a 80 °C durante 4 h. A continuación, se filtra a vacío con un embudo de Büchner y dos papeles de filtro lavando con pequeñas fracciones de EtOH. El sólido se deja secar en una estufa a 70°C durante toda la noche, el montaje utilizado puede observarse en la Figura 6.

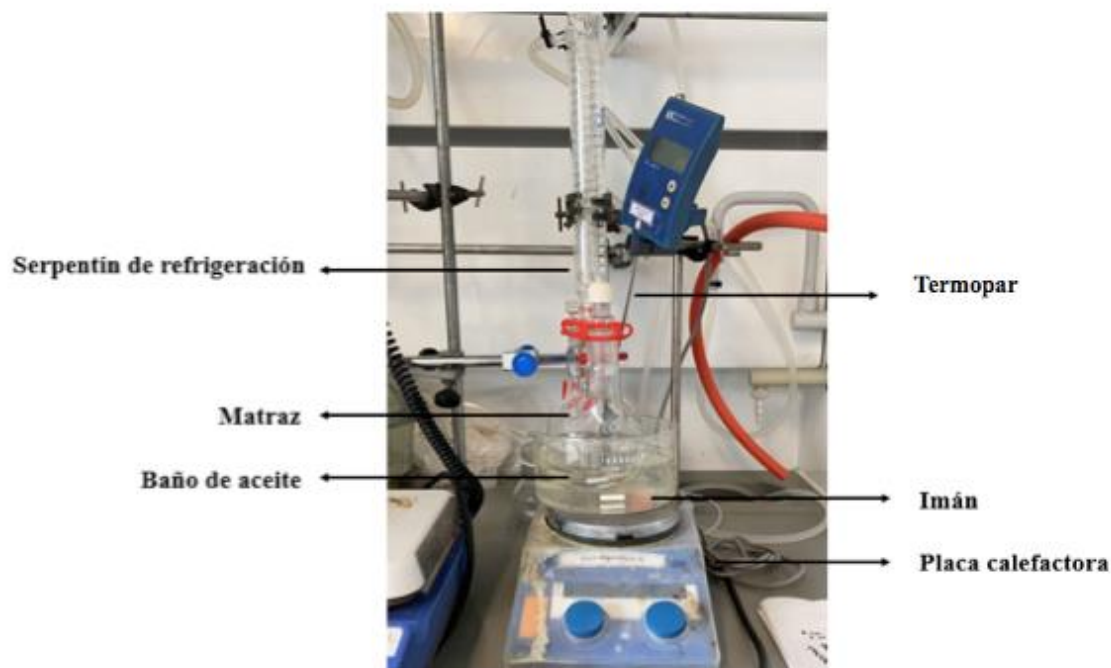


Figura 6. Montaje experimental del sistema de reflujo utilizado en la eliminación del template en las estrategias de etanol, ácido/etanol y NH_4NO_3 .

3.4.3 Reflujo EtOH/HCl 0,1 M

Se pesan 100 mg de sílice y se añade 250 mL de etanol absoluto. Para facilitar la resuspensión del sólido se introduce el matraz en un baño de ultrasonidos durante 10 min. Una vez resuspendido, se monta el sistema de reflujo (figura 6) a 80 °C. Cuando caen las primeras gotas del condensado, con la ayuda de una jeringa, se añaden 2,09 mL de HCl (concentración final en la disolución 0,1 M). Una vez añadido el HCl, se mantiene el reflujo con agitación 480 rpm. Se han estudiado 3 tiempos de reflujo para cada sílice: 10, 25 y 40 min. Una vez terminado el tiempo de reflujo, se retira el matraz del sistema de reflujo y se enfría en baño de hielo durante 10 minutos para posteriormente centrifugar. El lavado se realiza con 2 ciclos de centrifugación de 20 min a 12.000 rpm, lavando las partículas en EtOH entre cada ciclo. Por último, se resuspende en EtOH y se lleva a la estufa a 70°C toda la noche para su secado.

3.4.4 Reflujo NH_4NO_3

En este caso se resuspenden 100 mg de sílice en 250 mL de EtOH absoluto con la ayuda de ultrasonidos y se le añaden 700 mg de NH_4NO_3 ($3,5 \times 10^{-2}$ M). La relación molar $\text{CTA}^+ : \text{NH}_4^+$ es de 1 : 64. Se monta el sistema de reflujo (figura 6) y se mantuvo a 65 °C y 480 rpm durante 18 horas. Se centrifuga el producto del mismo modo que en los casos anteriores. Para finalizar se introduce en la estufa a 70 °C durante 24 h.

3.5 Caracterización de las muestras

Las técnicas de caracterización que se han empleado en este trabajo son análisis termogravimétrico (TGA), análisis de microscopía electrónica (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y adsorción de N_2 .

3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis basada en la ganancia o pérdida de peso que tiene lugar cuando una muestra se somete a tratamiento térmico. Proporciona información sobre la estabilidad y la composición de la misma. En concreto, lo hemos empleado para cuantificar la cantidad de surfactante que queda en los poros tras los tratamientos realizados.

Las curvas de TGA se obtuvieron con el equipo TA Q5000 SA. El intervalo de temperatura de medida se eligió entre 25 y 600 °C, empleando una rampa de calentamiento de 3°C/min. Se utilizaron pocillos de Pt y se empleó aire como gas de arrastre con un flujo de 50 mL/min.

3.5.2 Análisis de microscopía electrónica (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, de sus siglas en inglés *Scanning electron microscopy*, se utilizó para examinar la morfología y tamaño de partícula de las sílices.

El microscopio SEM utilizado fue un SEM-FEG INSPECT F50, de FEI Company. En general, las imágenes SEM se tomaron a un voltaje de 10 kV y un *spot size* de 3.5. A las muestras se les hizo un puente de carbono (con cinta adhesiva de carbono de doble cara) de unión con el holder SEM para disipar los electrones y que no se acumulen en la superficie. Este puente permite obtener imágenes más nítidas y con mayor resolución.

3.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El TEM se utilizó para conocer el tamaño de los nanorods de Au@Ag y de las estructuras Au@Ag@mSiO₂.

El microscopio TEM utilizado fue un TECNAI T20 de FEI Company. El TECNAI T20 tiene como fuente de electrones un filamento LaB₆, capaz de trabajar con voltajes de aceleración entre 80 y 200 kV y una resolución de 0,24 nm.

3.5.4 Adsorción de N₂

Esta técnica es la más comúnmente utilizada para la determinación de áreas superficiales y tamaño de los poros. Se basa en la fisisorción de nitrógeno a su temperatura de condensación de 77K. Las isotermas obtenidas son la representación del volumen de nitrógeno adsorbido en el sólido respecto de la presión relativa del nitrógeno. Éstas corresponden al proceso de adsorción y desorción de gas en el sólido, produciéndose cierta histéresis en sólidos mesoporosos más o menos acusada dependiendo de la forma de los poros.

Las áreas superficiales, volumen y tamaño de poro de los materiales mesoporosos se ha medido con un equipo TriStar 3000 de Micrometics. Las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a vacío a una temperatura de 90 °C durante 1 h y 200 °C durante 8 h previo a la medida. Para determinar la función de distribución de tamaños de poro se utilizó el método basado en BJH. Para determinar la función de distribución de tamaños de poro se utilizó el método BJH (Barret, Joyner, Halenda). Dicho método es posiblemente el más empleado para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm) con geometría cilíndrica ya que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar. Suele acompañarse de la

corrección desarrollada por Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) para evitar subestimación de tamaños [23].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la MCM-41 y MCM-48

En este trabajo se han sintetizado dos tipos de materiales mesoporosos: MCM-41 y MCM-48. Ambas partículas se sintetizaron controlando la velocidad de agitación y el ratio molar entre la fuente de sílice y el surfactante. El CTAB fue utilizado como estructurante-surfactante, el TEOS como fuente de silicio y en el caso de la MCM48 además se utilizó el Pluronic F127 como agente de dispersión de las nanopartículas.

El rendimiento de la síntesis de las partículas de MCM-41 fue de un 42%. Se obtuvieron micropartículas altamente polidispersas con un tamaño promedio $980 \pm 110 \mu\text{m}$ determinado por imágenes de SEM (ver Figura 7a). Estas nanopartículas tienen un tamaño muy superior a las sintetizadas en las estructuras Au@Ag@mSiO_2 por lo que se descartaron para realizar el estudio de eliminación del template al considerarse que los resultados no serían extrapolables.

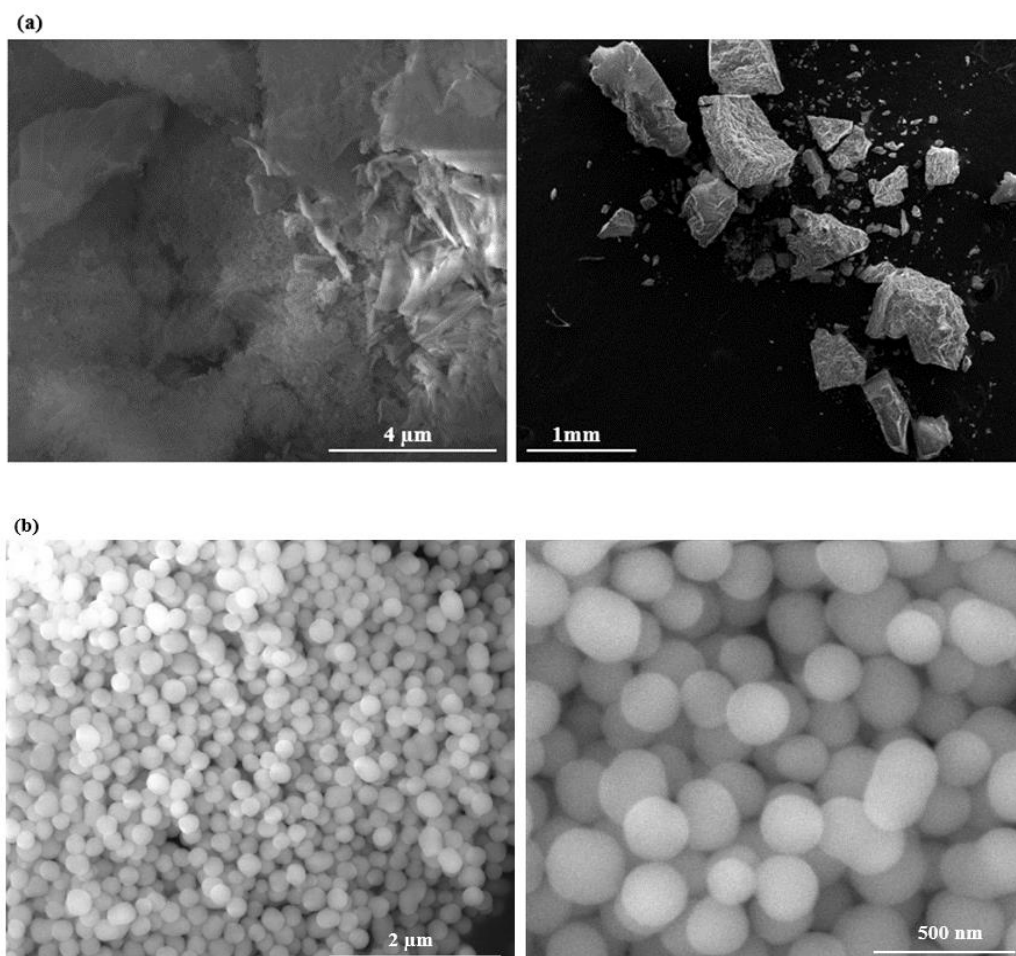


Figura 7. Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de las partículas mesoporosas sintetizadas: a) MCM-41 y b) MCM-48

Por otro lado, se obtuvieron partículas de MCM-48 esféricas de tamaño submicrométrico y con un diámetro de 243 ± 32 nm (Figura 7b), determinado por imágenes de SEM. El rendimiento de esta síntesis, calculado por pesada fue de un 78 %. El análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno (figura 8) de la muestra calcinada dio como resultado una superficie específica BET de $1307 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro de $2,5 \text{ nm}$.

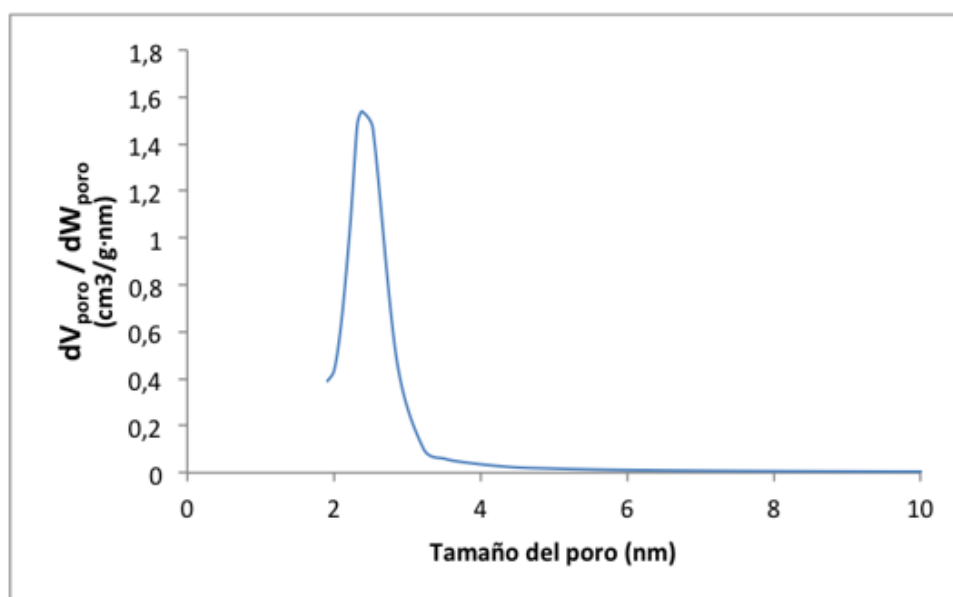
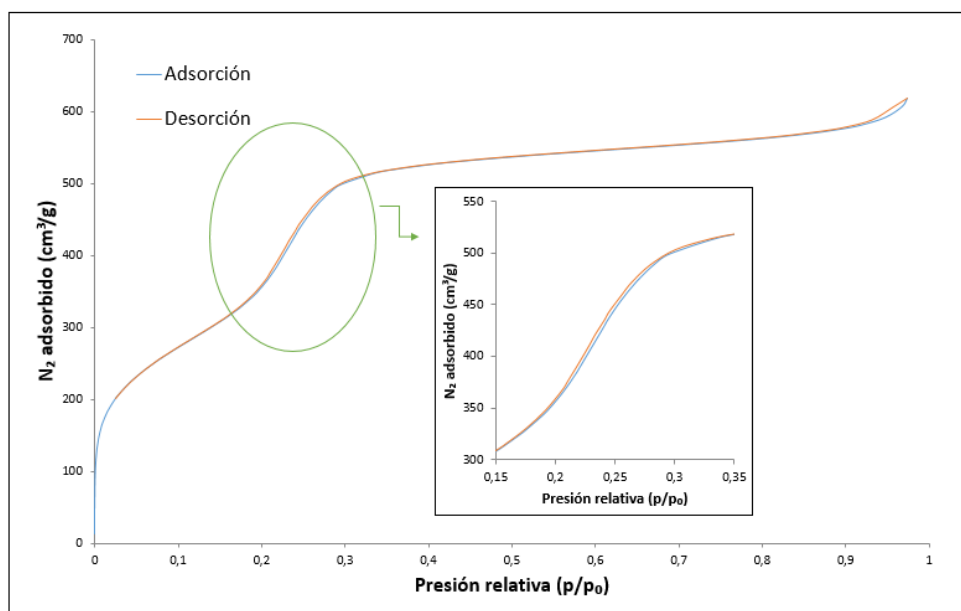


Figura 8. a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y b) distribución de volumen de poros de la muestra de MCM-48 calcinada.

4.2 Proceso de eliminación del surfactante

Previo al estudio de las distintas estrategias de eliminación del surfactante, se realizó un análisis por TGA del CTAB y del Pluronic F127 en polvo (Figura 9) para conocer el intervalo de temperaturas en el que se produce su descomposición.

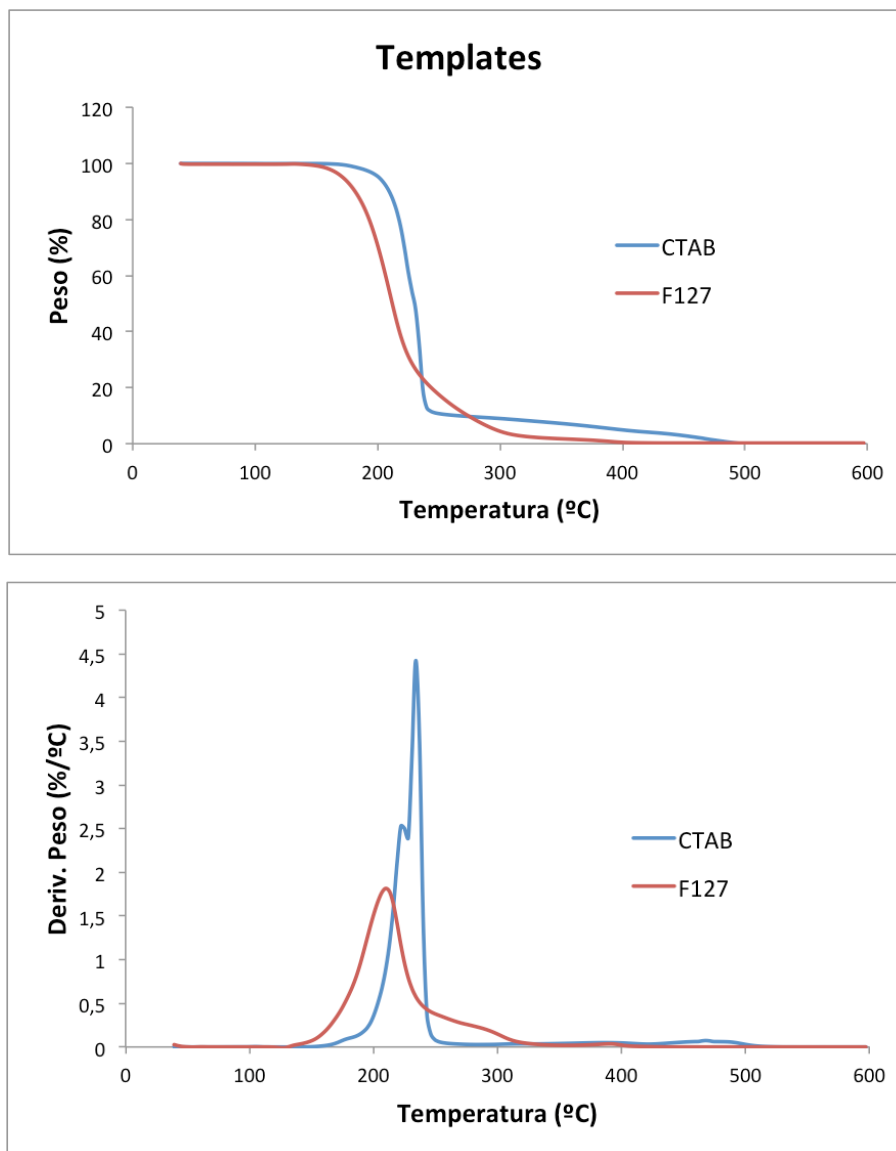


Figura 9. Análisis TGA de los templates empleados, CTAB (azul) y Pluronic F127 (rojo): A) pérdida de peso acumulada; B) termograma diferencial.

Del análisis diferencial del termograma se obtienen las temperaturas a las que la velocidad de descomposición es máxima tanto para el CTAB, de 234 °C, como para el Pluronic F127, de 210 °C. Por lo tanto, a la temperatura del tratamiento de calcinación, i.e. 550 °C, su degradación y eliminación es completa para ambos.

El método convencional para eliminar el surfactante de este tipo de sílices se basa en una calcinación a la temperatura 550 °C. La Figura 10 muestra los resultados de TGA de una muestra de MCM-48 calcinada y sin calcinar. Podemos observar que siguiendo este protocolo se consigue eliminar la totalidad del template. La ligera disminución de peso del 3% para la

muestra calcinada y del 4% para la muestra sin tratar que se observa a temperaturas inferiores a 150°C se debe a la fisiorción de agua y otros vapores presentes en el ambiente. A partir de este análisis se determinó que el porcentaje de surfactante, expresado por gramo de SiO₂, es de 49,9%. Tomando este dato como valor de referencia, el porcentaje de eliminación del surfactante con respecto al teórico que se obtiene mediante las distintas estrategias estudiadas se calcula según el procedimiento descrito en el Anexo 1.

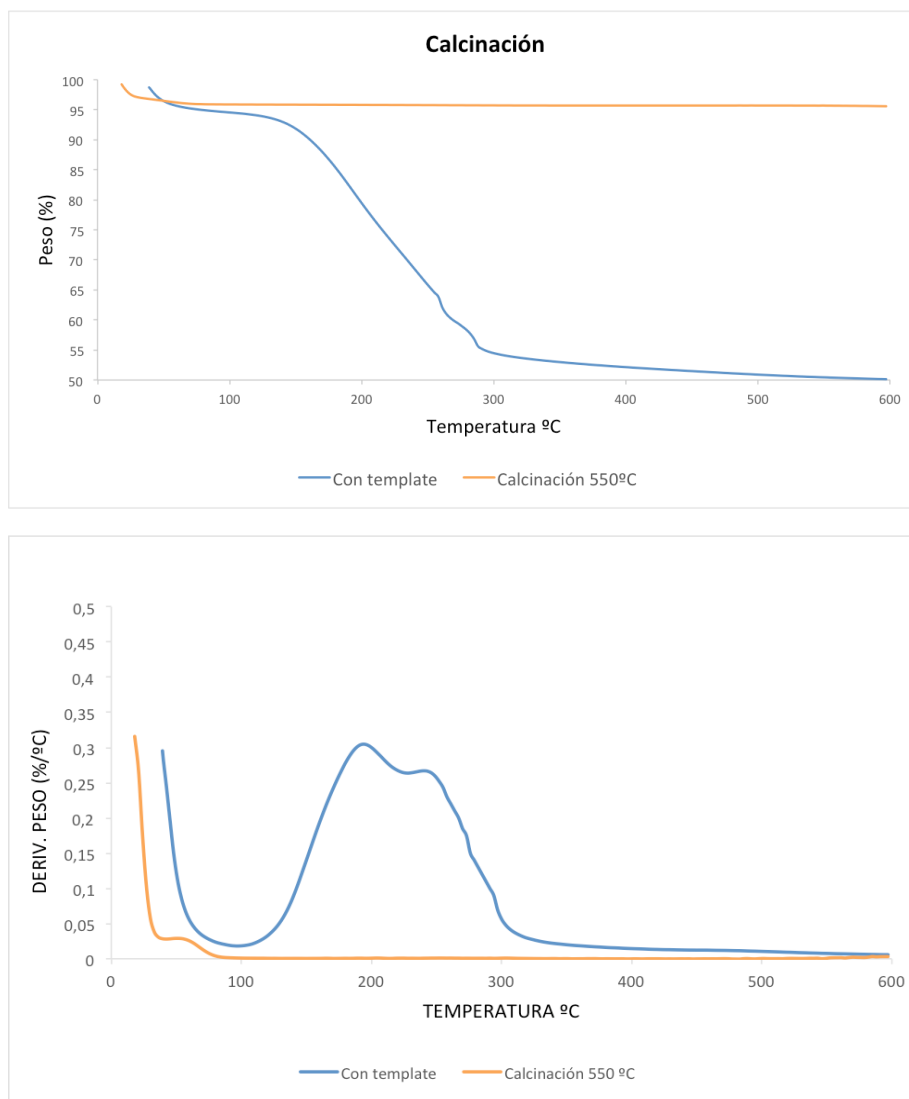


Figura 10. Análisis TGA de la muestra de MCM48 sintetizada antes y después de realizar el tratamiento de calcinación a 550°C: A) pérdida en peso acumulada; B) termograma diferencial.

La primera estrategia estudiada fue eliminar el template utilizando un reflujo con etanol [23], es decir, un lavado profundo con este solvente. Realizando los cálculos indicados en el Anexo 1, se observa que se ha producido la eliminación de un 39% del template.

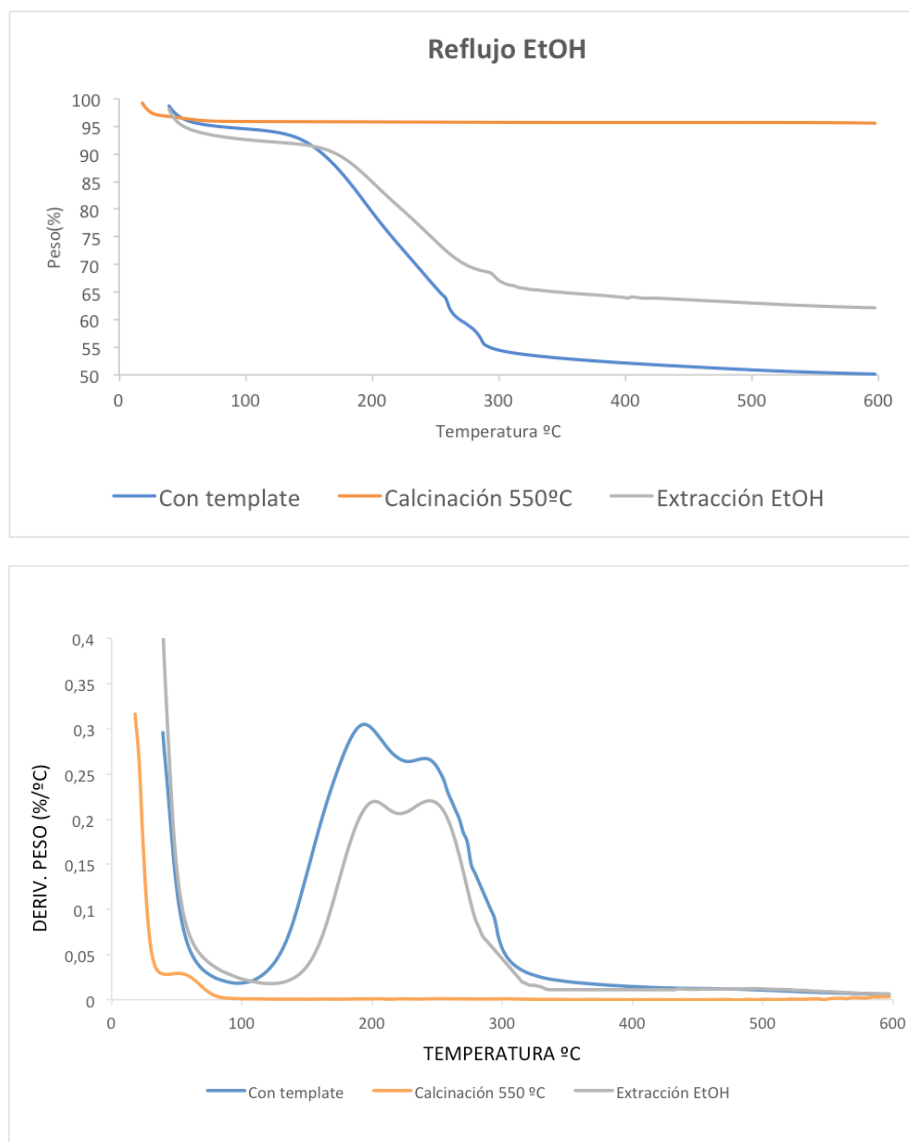


Figura 11. Análisis TGA de la MCM-48 tras la extracción del template en EtOH: A) pérdida de peso acumulada; B) termograma diferencial. Para una mejor comparación se añade el resultado antes y después de la calcinación.

La siguiente estrategia estudiada fue la extracción a reflujo con etanol en medio ligeramente ácido HCl (0,1 M). La relación molar CTAB:HCl utilizada fue de 1:182. Como variable objeto de estudio se analizó el tiempo de extracción: 10, 25 y 40 min. Los resultados TGA de la MCM-48 expuesta a estos tres tratamientos se muestran en la Figura 12.

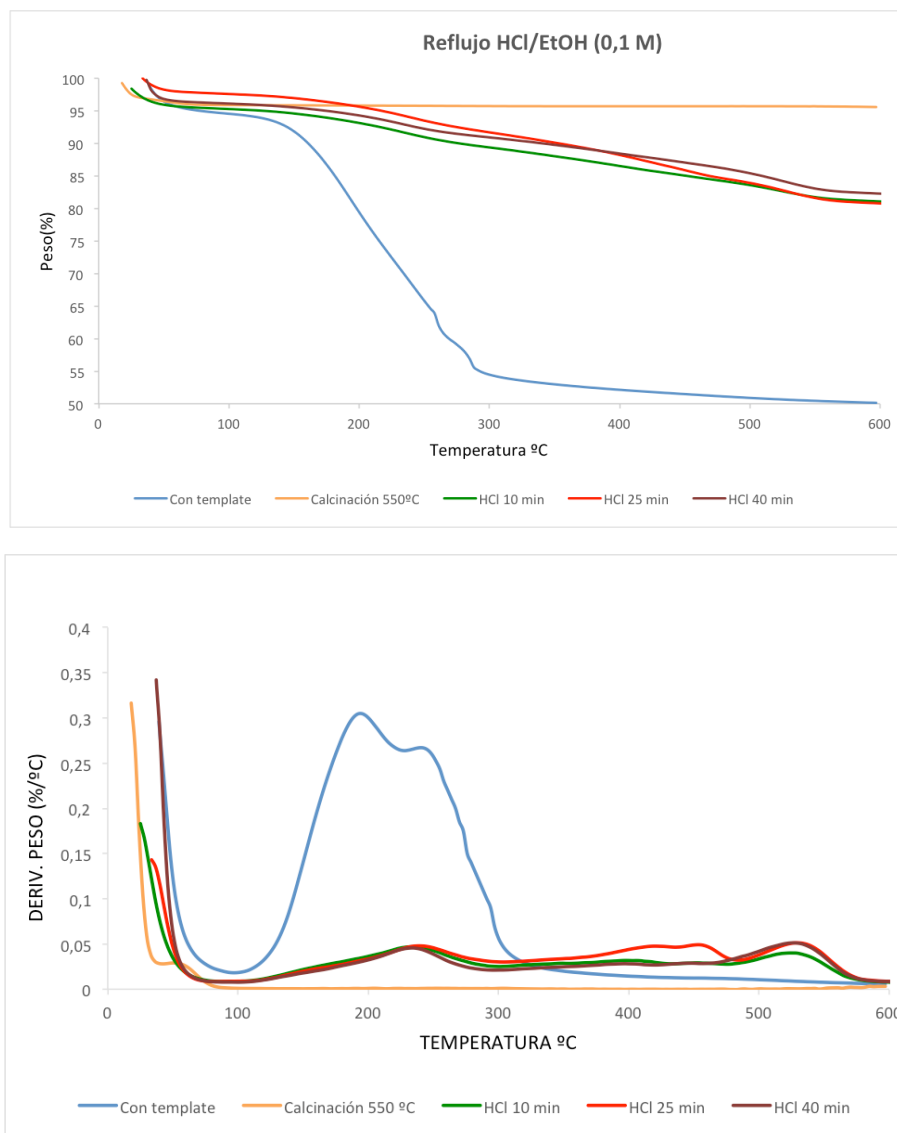


Figura 12. Análisis TGA de MCM-48 tras los tratamientos por extracción con etanol en medio ácido (HCl 0,1M) a tres diferentes tiempos: A) pérdida de peso acumulada; B) termograma diferencial. Para una mejor comparación se añade el resultado antes y después de la calcinación .

En la Figura 12 vemos que las curvas correspondientes a los tratamientos con HCl, no presentan la caída (pérdida de peso) característica centrada en torno a los 240°C de la eliminación del surfactante. Esto puede significar que el surfactante que queda remanente se encuentra degradado dentro de los poros de la MCM-48.

Por último, se realizó un tratamiento de reemplazamiento catiónico del CTAB por NH_4NO_3 , teniendo en cuenta que el F127 queda recubriendo la sílice para formar las micelas y, por tanto, no se intercambia. El resultado de este tratamiento se muestra en la Figura 13. En este caso sí se puede observar el comportamiento característico del CTAB y, realizando los cálculos (Anexo I) obtenemos que se ha eliminado un 76% del surfactante.

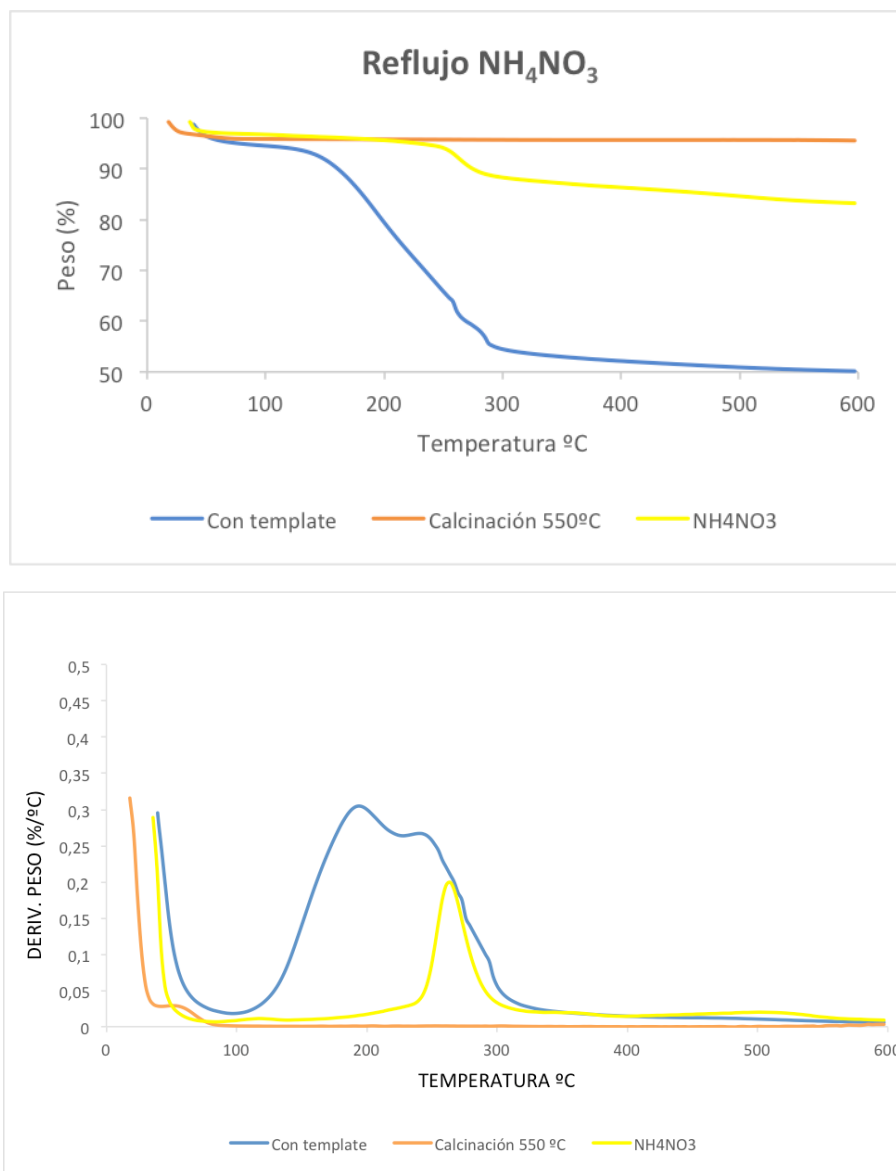


Figura 13. Gráfica TGA del tratamiento con NH_4NO_3 junto con los resultados de la MCM-48 calcinada y sin calcinar: A) pérdida de peso acumulada; B) termograma diferencial.

Comparando los diferentes tratamientos estudiados, Tabla I, podemos observar que los resultados de porcentaje de eliminación que se obtienen con el método del HCl y con el de reemplazamiento catiónico son muy similares por lo que elegiremos éste último ya que el método ácido es más agresivo y hay riesgo de digestión de la partícula metálica.

Tabla 1. Resultados de la eliminación del template siguiendo diferentes estrategias

	Sin calcinar	Calcinado	Reflujo etanol	Etanol / HCl			NH_4NO_3
				10 min	25 min	40 min	
Porcentaje eliminado	0%	100%	39%	77%	76%	80%	76%

Para asegurarnos que las propiedades de adsorción del material mesoporoso MCM-48 preparado por reemplazamiento catiónico son similares a las mostradas por la muestra MCM-

48, se realizó el ensayo de fisisorción de N_2 (Figura 14). El análisis dio como resultado una superficie específica BET de $1458 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro de $1,97 \text{ nm}$. Si comparamos con los resultados obtenidos con la estrategia clásica de calcinación con estos (reemplazamiento catiónico) observamos que la superficie específica ha aumentado un 10% y el tamaño del poro se mantienen en el mismo rango, por lo que podemos concluir que es una estrategia adecuada para retirar el template de los poros (Tabla 2).

Tabla 2. Comparativa de propiedades texturales

	Volumen de poro (cm^3/g)	Superficie BET (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
Calcinación	0,93	1307	2,5
NH_3NO_4	0,72	1458	2,0

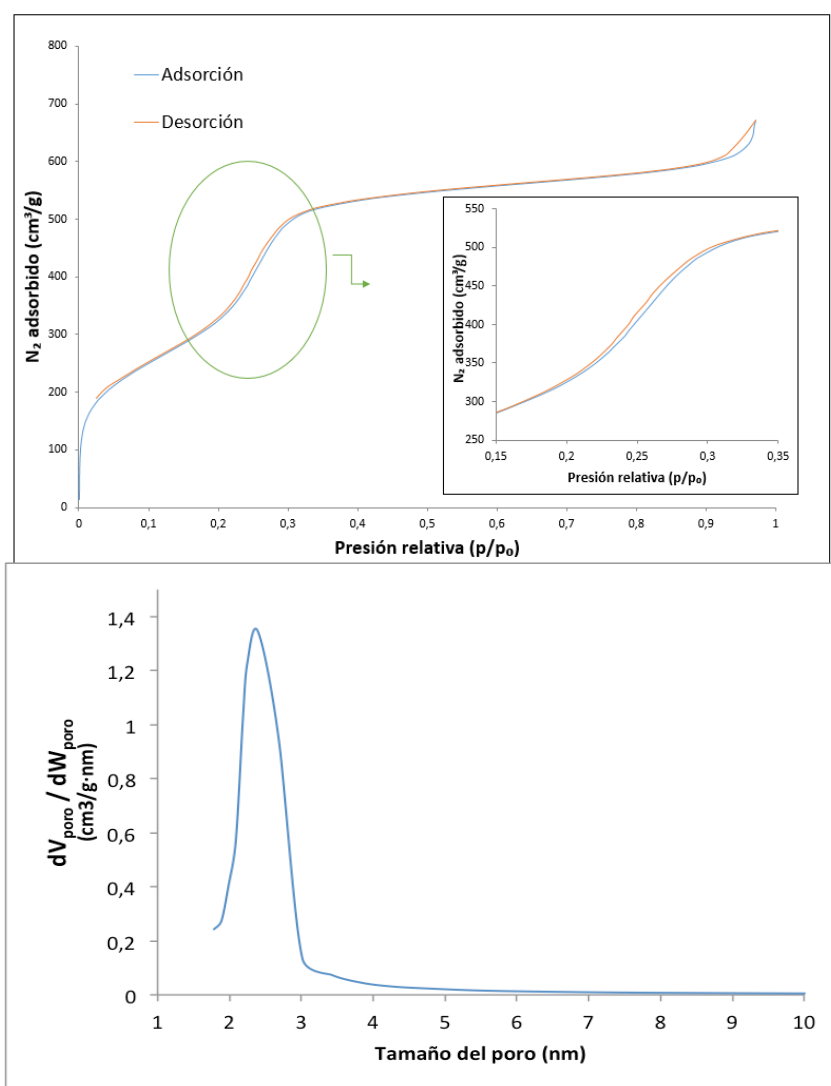


Figura 14. a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y b) distribución de volumen de poros de la muestra de MCM-48 tras eliminar el template por reemplazamiento catiónico.

4.3 Caracterización de las partículas core-shell Au@Ag@mSiO₂

Esta síntesis ha sido previamente optimizada por compañeros del grupo NFP (trabajo pendiente de publicación). La síntesis de los Au@Ag nanorods recubiertos de sílice mesoporosa, Au@Ag@mSiO₂, se realizó en dos fases más una última etapa de eliminación del template (Figura 15a). En la primera etapa se sintetizaron los rods de oro, núcleo del resto de la partícula. La longitud de los Au nanorods es de 47 ± 6 nm y el grosor de 9 ± 1 nm (Figura 15b). La segunda etapa consistió en realizar un recubrimiento de Ag y por último, se hizo crecer una carcasa sílice mesoporosa (mSiO₂) sobre el núcleo de Au@Ag. Las condiciones suaves de esta etapa permiten que los Au@Ag nanorods sigan manteniendo su tamaño y morfología tras crecerles una carcasa de 66 ± 18 nm de sílice mesoporosa alrededor (Figura 15c).

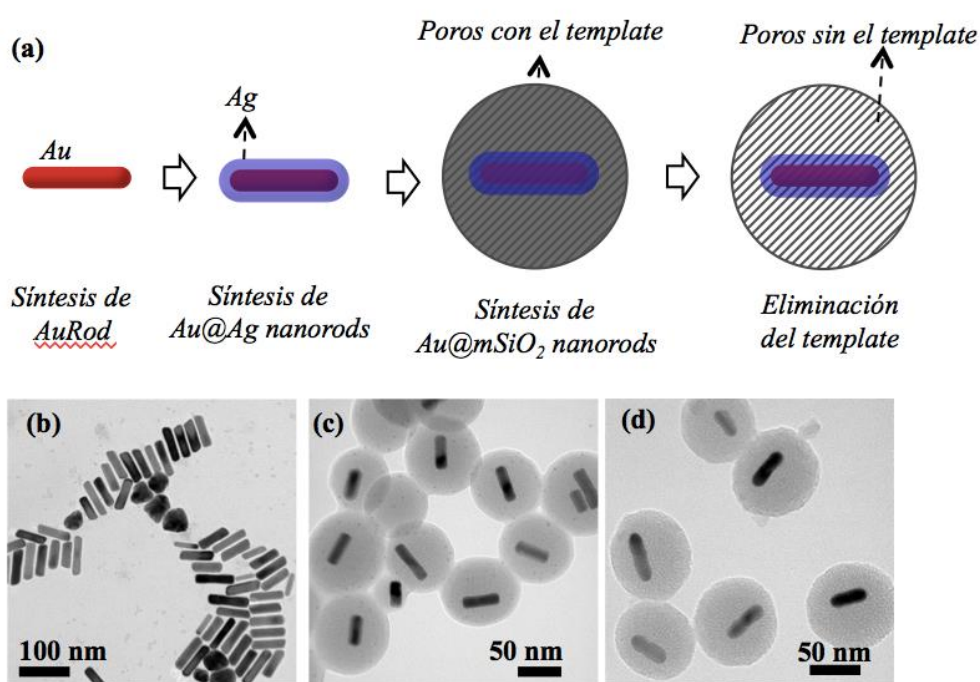


Figura 15. (a) Esquema de las tres etapas de la preparación de las nanopartículas Au@Ag@mSiO₂. Imágenes TEM de (b) los Au nanorods sintetizados y de las nanopartículas Au@Ag@mSiO₂ antes (c) y después (d) de eliminar el template mediante un reemplazamiento catiónico con NH₄NO₃.

El espectro de absorbancia en el UV-Vis-NIR de los Au rods, Au@Ag nanorods y Au@Ag@mSiO₂ antes y después de la extracción del template aparecen en la Figura 16. Para los Au rods, se observan dos picos de absorbancia, uno centrado en torno a 520 nm y otro más intenso centrado a 900 nm correspondientes a los modos transversal y longitudinal de resonancia localizada de sus plasmones de superficie [24], respectivamente.

En el caso de los Au@Ag rods, los picos se desplazan a 635 nm el correspondiente al modo longitudinal y a 485 nm el correspondiente al modo transversal (este último se aprecia levemente). Tras el crecimiento de la carcasa, Au@Ag@mSiO₂ la forma característica de los plasmones de absorción de los rods, se ve muy levemente modificada, apareciendo el pico correspondiente al modo transversal a 490 nm y el correspondiente al longitudinal a 665 nm.

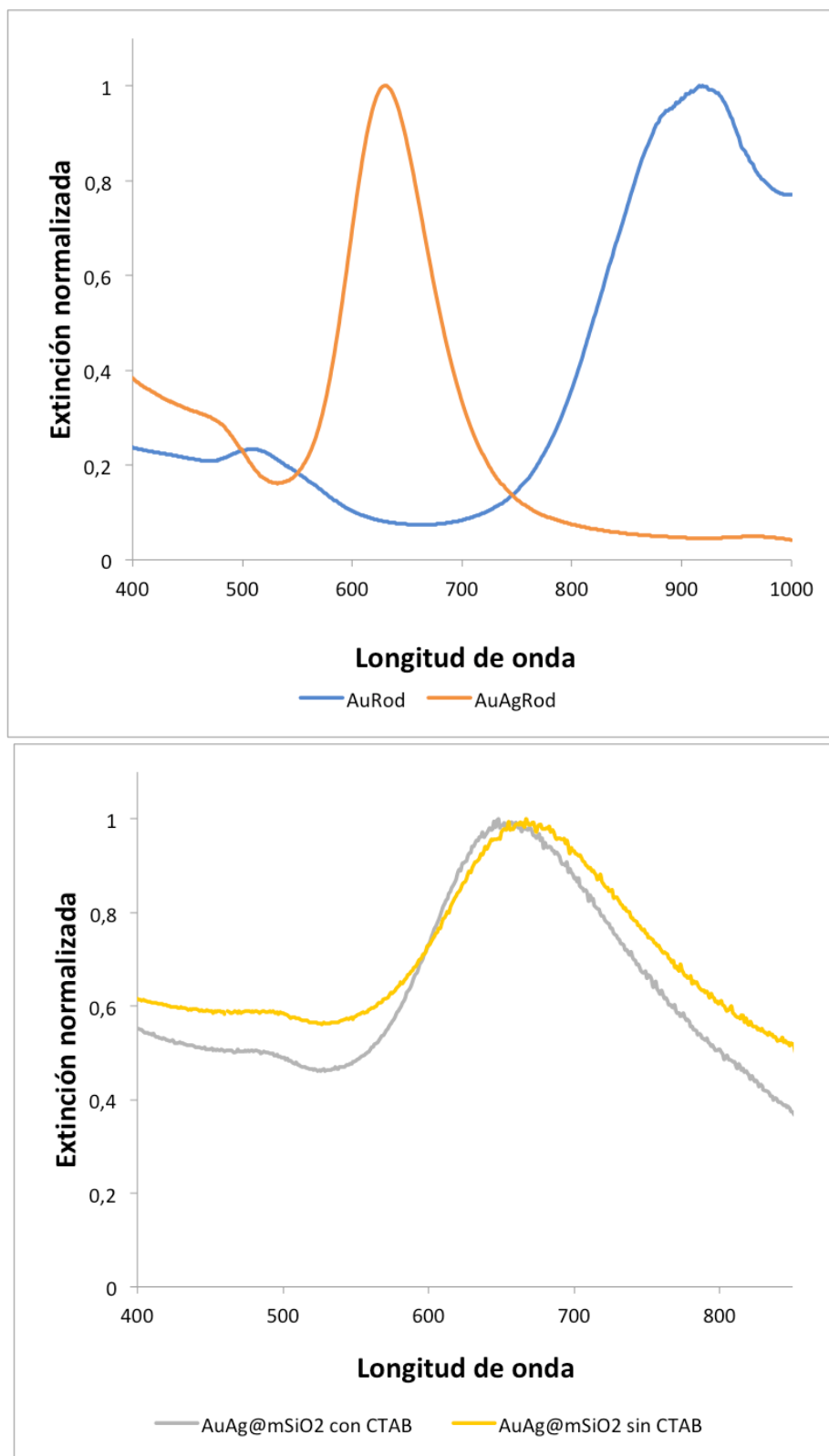


Figura 16. Espectro UV-Vis de los (a) Au nanorods, Au@Ag nanorods y (b) las nanopartículas Au@Ag@mSiO₂ antes y después de eliminar el template.

Tras esta caracterización previa de las nanoestructuras núcleo-carcasa, se procedió a realizar el tratamiento de eliminación del template. Para ello, en un matraz de 70 mL se añadieron 12,5

mL de etanol y 35 mg de NH_4NO_3 , se llevó a 65°C y a continuación se añadió la disolución de Au@Ag@mSiO_2 (3,2 mL).

En la Figura 16 se puede observar que tras la eliminación del template el plasmón longitudinal y transversal de las Au@Ag@mSiO_2 no se ve alterado significativamente. La disolución coloidal de nanopartículas Au@Ag@mSiO_2 tiene color verde (figura 17), y tras finalizar el tratamiento con NH_4NO_3 , permaneció del mismo color, lo que nos indica que los Au@Ag rods no han sido degradados y se conservan las propiedades plasmónicas de la partícula *core-shell*.

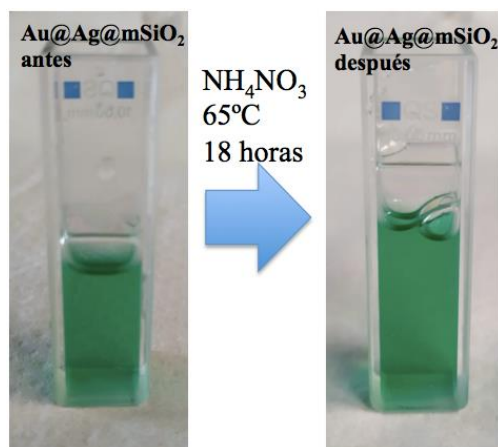


Figura 17. Imagen de las nanopartículas Au@Ag@mSiO_2 antes y después de la extracción del template con reemplazamiento catiónico.

5. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Grado se han estudiado diferentes métodos para la eliminación del surfactante en la síntesis de nanoestructuras plasmónicas *core-shell* Au@Ag@mSiO_2 . En primer lugar, se procedió a la síntesis de las sílices mesoporosas MCM-41 y MCM-48. Debido a la morfología y gran tamaño de las partículas de MCM-41 se consideró que los futuros resultados no serían extrapolables a las partículas *core-shell* Au@Ag@mSiO_2 , por lo que se descartó esta partícula. De los diferentes métodos de extracción estudiados sobre la MCM-48, incluyen lavados con etanol, lavados en medio ligeramente ácido y reemplazamientos catiónicos, se observó que se obtenían buenos resultados tanto con ataques ácidos como con reemplazamiento catiónico, alcanzándose unos % de eliminación del template del 76%. Se eligió el reemplazamiento catiónico por evitar medio ácido y se demostraron con medidas de fisisorción de N_2 la elevada superficie específica de las muestras así tratadas. Finalmente, este tratamiento se aplicó a las partículas Au@Ag@mSiO_2 . Tras su caracterización morfológica y por espectroscopía UV-VIS, se determinó que este procedimiento de eliminación del template permite mantener las propiedades de SPR de las partículas *core-shell*.

6. TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro se plantea la aplicación de las nanopartículas plasmónicas Au@Ag@mSiO_2 en el desarrollo de sensores basados en la tecnología Raman-SERS para la detección de bajas concentraciones de compuestos organofosforados y tóxicos industriales en fase gas.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Lafuente. Tesis doctoral. "Estrategias para la detección de compuestos organofosforados en fase gas y líquida mediante Espectroscopía Raman – SERS". **2020**
2. K. A. Willets, R. P. Van Duyne. "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing", *Annual Review of Physical Chemistry*, **2007**, vol. 58, n. 1, pp. 267-297.
3. G. Smith, E. Dent. "Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach", *John Wiley and Sons Inc.*, **2005**.
4. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin. "Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study" *J. Phys. Chem. C*. **2007**, vol. 111 (37), pp. 13794–13803.
5. J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, R.A. Alvarez-Puebla, B. Auguie, J.J. Baumberg, G.C. Bazan, S.E.J. Bell, A. Boisen, A.G. Brolo, et al. "Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering" *ACS Nano*. **2019**, vol. 14 (1), pp. 28–117.
6. A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, y S. Zou, "Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy", *MRS Bulletin*, **2005**, vol. 30, n. 5, pp. 368-375.
7. H. Yilmaz, S. H. Bae, S. Cao, Z. Wang, B. Raman, y S. Singamaneni, "Gold-Nanorod-Based Plasmonic Nose for Analysis of Chemical Mixtures", *ACS Applied Nano Materials*, **2020**, vol. 2, n. 6, pp. 3897-3905.
8. J. Xavier, S. Vincent, F. Meder, y F. Vollmer, "Advances in optoplasmonic sensors – combining optical nano/microcavities and photonic crystals with plasmonic nanostructures and nanoparticles", *Nanophotonics*, **2018**, vol. 7, nº 1, pp. 1-38.
9. A. García-Leis. Tesis doctoral. "Espectroscopía Raman intensificada por superficie de biomoléculas a través de nanopartículas plasmónicas ultrasensibles", **2015**, pp. 3–137.
10. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. "Recommendations for the characterization of porous solids" *Pure Appl. Chem.* **1994**, vol. 66 (8), pp. 1739–1758.
11. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials". In *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, vol. 63, Issue 4, pp. 988–992.
12. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Toth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, **1992**, pp. 710-712.
13. E. Serra, R. Blanco, & I. Díaz. "Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa". *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, **2008**, 2, pp. 97–103.
14. V. Segura-Pérez, M. Lobo-Sánchez, F.D. Velázquez-Herrera, D.A. Frías-Vázquez, E. Reyes-Cervantes, G. Fetter. "Hydrotalcite/hydroxyapatite composites with high bacterial activity against clinical bacteria. A new alternative to prevent osteomyelitis diseases". *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, vol. 298.
15. A. Eftekhari, Z. Fan, *Mater. Chem. Front.*, **2017**.
16. M. de la Villa Simarro. Trabajo de Fin de Grado. Universidad Complutense de Madrid (UCM). "Liberación de fármacos en sistemas mesoporosos inorgánicos".

17. I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre. "Study by TG-MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41". *Thermochimica Acta*, **2004**, vol. 413(1–2), pp. 201–207.
18. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids". *Academic Press*. **1999**, pp. 1-26.
19. S. Sarmenio et al. "Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica." *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, vol 226, pp. 221-228.
20. P. Mora Raimundo. Trabajo de Fin de Grado. Universidad Complutense de Madrid (UCM). "Nanopartículas de sílice mesoporosa para aplicaciones biomédicas". **2016**.
21. T.W. Kim, P.W. Chung, V.S.Y. Lin. "Facile synthesis of monodisperse spherical MCM-48 mesoporous silica nanoparticles with controlled particle size" *Chem. Mater.* **2010**, vol. 22 (17), pp. 5093–5104.
22. L. Zhang, K. Xia, Z. Lu, G. Li, J. Chen, Y. Deng, S. Li, F. Zhou, N. He. "Efficient and facile synthesis of gold nanorods with finely tunable plasmonic peaks from visible to near-IR range" *Chem. Mater.* **2014**, vol. 26 (5), pp. 1794–1798
23. E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *Journal of the American Chemical Society*. **1951**, vol. 73, pp. 373-380.
24. T. Sanz-Ortiz, K. Sentosun, S. Bals, L.M. Liz-Marzán- "Templated Growth of Surface Enhanced Raman Scattering-Active Branched Gold Nanoparticles within Radial Mesoporous Silica Shells". *ACS Nano* **2015**, vol. 9(10), pp. 10489–10497.
25. M. Lafuente, S. De Marchi, M. Urbiztondo, I. Pastoriza-Santos, I. Pérez-Juste, J. Santamaría, R. Mallada, M. Pina. "Plasmonic MOF Thin Films with Raman Internal Standard for Fast and Ultrasensitive SERS Detection of Chemical Warfare Agents in Ambient Air". *ACS Sensors* **2021**, vol. 6 (6), pp. 2241-2251.

ANEXO I

Para el cálculo de la cantidad de template eliminado en los tratamientos se tomó como referencia el porcentaje de template obtenido en el análisis termogravimétrico de la sílice sintetizada sin ser sometida a ningún procedimiento de eliminación del template (ver Figura 10). De este ensayo se obtiene que para una masa de SiO₂ de 100 mg, el peso correspondiente a CTAB sería:

$$\frac{49,9}{50,1} \times 100 = 99,6 \text{ mg}$$

Para calcular el % de eliminación del template conseguido con los distintos tratamientos realizados siempre se ha tomado como base de cálculo el peso de sílice. Este dato se ha obtenido a partir de la señal de los termogramas experimentales a 600°C.

A modo de ilustración, para la muestra sometida a extracción a reflujo en EtOH, se observa que a 600°C el porcentaje en peso de muestra es del 62,2% (ver Figura 11). Es decir, por cada 100 mg de muestra extraída, 62,2 mg de la muestra corresponden al peso de la sílice y 37,8 restante corresponden a restos remanentes de CTAB. Por lo tanto, el peso teórico de CTAB que contenía esta muestra antes del tratamiento a reflujo en EtOH sería de:

$$\frac{49,9}{50,1} \times 62,2 = 61,9 \text{ mg}$$

Por último, para el cálculo del porcentaje de template eliminado por este método:

$$\% \text{ eliminado} = \frac{61,9 - 37,8}{61,9} \times 100 = 39\%$$

Para el resto de tratamientos se realiza el cálculo de forma similar.